



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111095654 A

(43)申请公布日 2020.05.01

(21)申请号 201880057969.9

露西娅·金 郭钟宪

(22)申请日 2018.07.20

(74)专利代理机构 中原信达知识产权代理有限  
责任公司 11219

(30)优先权数据

10-2017-0118035 2017.09.14 KR

10-2018-0080139 2018.07.10 KR

代理人 王海川 陈海涛

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2020.03.06

(51)Int.Cl.

H01M 10/0565(2006.01)

H01M 10/052(2006.01)

C08J 5/22(2006.01)

C08F 14/18(2006.01)

C08F 8/00(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/KR2018/008244 2018.07.20

(87)PCT国际申请的公布数据

W02019/054622 KO 2019.03.21

(71)申请人 株式会社LG化学

地址 韩国首尔

(72)发明人 权秀智 尹正爱 尹圣琇 金暻梧

蔡宗铉 李娟珠 金大日

权利要求书2页 说明书10页

(54)发明名称

二次电池固体电解质组合物和由其制备的  
固体电解质

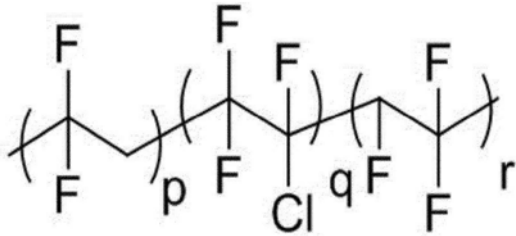
(57)摘要

本发明涉及：一种锂二次电池用固体电解质  
组合物，其中包含亚烷氧基和可交联官能团的单  
体接枝到含氟聚合物上；和二次电池用固体电  
解质，所述固体电解质通过使所述组合物热固  
化而形成。通过将包含亚烷氧基和可交联官能  
团的单体接枝共聚到具有高锂离子电导率的含  
氟聚合物上，本发明的固体电解质能够提供具  
有显著提高的固体电解质离子电导率和电化  
学稳定性的二次电池用固体电解质。

1. 一种二次电池用固体电解质组合物,所述二次电池用固体电解质组合物包含其中包含亚烷氧基和可交联官能团的单体接枝到含氟聚合物上的聚合物。

2. 如权利要求1所述的二次电池用固体电解质组合物,其中,所述含氟聚合物包含以下化学式1的结构:

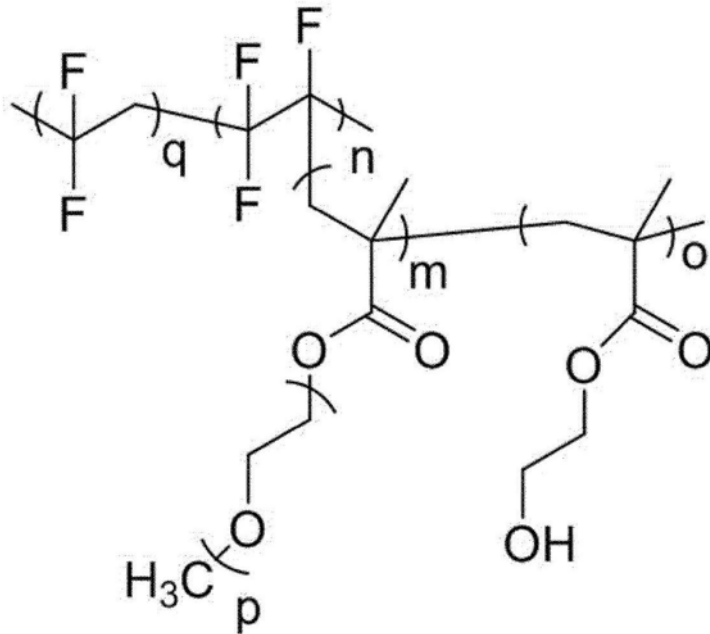
[化学式1]



在化学式1中, $p$ 、 $q$ 和 $r$ 各自独立地为 $0 \leq p \leq 20000$ 、 $1 \leq q \leq 22000$ 且 $0 \leq r \leq 15000$ 的整数。

3. 如权利要求1所述的二次电池用固体电解质组合物,其中,所述接枝的聚合物包含以下化学式2的结构:

[化学式2]



在化学式2中, $q$ 、 $n$ 、 $p$ 、 $m$ 和 $o$ 各自独立地为 $0 \leq q \leq 20000$ 、 $1 \leq n \leq 22000$ 、 $2 \leq p \leq 230$ 、 $1 \leq m \leq 200$ 且 $2 \leq o \leq 50$ 的整数。

4. 如权利要求1所述的二次电池用固体电解质组合物,其中,所述亚烷氧基为亚乙氧基或亚丙氧基。

5. 如权利要求1所述的二次电池用固体电解质组合物,其中,所述可交联官能团为选自羟基、羧基和异氰酸酯基构成的组中的任一种。

6. 如权利要求1所述的二次电池用固体电解质组合物,其中,所述单体以99.5:0.5~80:20的摩尔比包含所述亚烷氧基和所述可交联官能团。

7. 如权利要求1所述的二次电池用固体电解质组合物,其中,相对于所述组合物的全体100重量份,以0.2重量份~40重量份的量包含所述含氟聚合物。

8. 如权利要求1所述的二次电池用固体电解质组合物,其中,所述二次电池用固体电解质组合物还包含多官能交联剂,所述多官能交联剂具有两个以上能够与所述可交联官能团反应的官能团。

9. 如权利要求8所述的二次电池用固体电解质组合物,其中,所述多官能交联剂为选自由异氰酸酯交联剂、环氧交联剂、氮丙啶交联剂和金属螯合物交联剂构成的组中的任一种。

10. 如权利要求8所述的二次电池用固体电解质组合物,其中,相对于所述电解质组合物的全体100重量份,以0.1重量份~6重量份的量包含所述多官能交联剂。

11. 一种二次电池用固体电解质,所述二次电池用固体电解质通过使权利要求1~10中任一项所述的二次电池用固体电解质组合物热固化而形成。

12. 如权利要求11所述的二次电池用固体电解质,其中,所述二次电池用固体电解质具有 $50\mu\text{m}\sim 400\mu\text{m}$ 的厚度。

13. 如权利要求11所述的二次电池用固体电解质,其中,相对于100重量份的所述电解质组合物,所述二次电池用固体电解质还包含30重量份~70重量份的锂盐。

14. 如权利要求13所述的二次电池用固体电解质,其中,所述锂盐为选自由LiCl、LiBr、LiI、LiClO<sub>4</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiB<sub>10</sub>Cl<sub>10</sub>、LiPF<sub>6</sub>、LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>、LiTFSI、LiCF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>、LiAsF<sub>6</sub>、LiSbF<sub>6</sub>、LiAlCl<sub>4</sub>、CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Li、(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NLi、LiN(SO<sub>2</sub>F)<sub>2</sub>、氯硼烷锂、低级脂族羧酸锂、四苯基硼酸锂和亚氨基锂构成的组中的一种或多种。

15. 如权利要求11所述的二次电池用固体电解质,其中,所述二次电池用固体电解质具有 $1\times 10^{-6}\text{S/cm}\sim 4\times 10^{-5}\text{S/cm}$ 的离子电导率。

## 二次电池固体电解质组合物和由其制备的固体电解质

### 技术领域

[0001] 本申请要求于2017年9月14日向韩国知识产权局提交的韩国专利申请10-2017-0118035号和2018年7月10日向韩国知识产权局提交的韩国专利申请10-2018-0080139号的优先权和权益,通过参考将其全部内容并入本文中。

[0002] 本发明涉及二次电池用固体电解质组合物和由其制备的固体电解质。

### 背景技术

[0003] 当前主要用于手提电脑和智能手机的高能量密度锂二次电池包含由锂氧化物形成的正极、碳基负极、隔膜以及液态或固态电解质。然而,包含液态电解质的锂二次电池具有诸如漏液或爆炸的稳定性问题,并且具有为了防止该问题而使电池设计变得复杂的缺点。

[0004] 为了解决液体电解质的这些问题,已经积极地对聚合物电解质进行了研究。聚合物电解质大致分为凝胶型和固体型。凝胶型聚合物电解质是通过将高沸点的液体电解质浸渗到聚合物膜中并将其与锂盐一起固定而显示出导电性的电解质,并且由于含有大量液体电解质而具有与纯液体电解质类似的离子电导率,然而,仍然存在电化学稳定性的问题。

[0005] 另一方面,固体聚合物电解质不包含液体电解质,因此具有的优点在于,不仅改善与漏液相关的稳定性问题,而且化学稳定性和电化学稳定性高。然而,在室温下的离子电导率比液体电解质低约100倍,并且已经进行了广泛的研究以改善该问题。

[0006] 当前用于固体聚合物电解质的最普遍的材料是聚环氧乙烷(PEO),其尽管处于固态,但仍具有传导锂离子的能力。然而,线性PEO聚合物电解质由于高结晶度而具有有限的链流动性,并且介电常数低(5.0),不能离解大量的锂离子,在室温下具有非常低的电导率,这使得其难以应用于锂二次电池。

[0007] 鉴于上述情况,已经对如下方法进行了研究:通过共混没有结晶度的聚合物或向聚亚乙氧基中添加增塑剂来增加聚合物主链的柔软性的方法;通过使低分子聚亚乙氧基侧链与非晶的聚合物主链结合来降低结晶度的方法;通过将低分子量的聚环氧乙烷固定到具有交联结构的聚合物上而降低聚环氧乙烷的结晶度来提高导电性的方法等,然而,仍然存在限制。

[0008] 现有技术文献

[0009] [专利文献]

[0010] (专利文献1)韩国专利第10-0796989号(2008.01.16),“质子传导性交联型含氟共聚物电解质膜”

[0011] (专利文献2)韩国专利第10-0796990号(2008.01.16),“接枝有亲水性的、磺化的基团的支化的含氟共聚物电解质膜”

### 发明内容

[0012] [技术问题]

[0013] 作为鉴于上述情况而进行广泛研究的结果,本发明的发明人已经发现,当通过将包含具有离子传导性的亚烷氧基和可交联官能团的单体接枝共聚到具有高介电常数的含氟聚合物上来制备锂二次电池用固体电解质时,电解质的离子电导率和电化学稳定性得到改善,并且完成了本发明。

[0014] 因此,本发明的一个方面提供一种二次电池用固体电解质组合物,所述二次电池用固体电解质组合物包含其中包含亚烷氧基和可交联官能团的单体接枝到含氟聚合物上的聚合物。

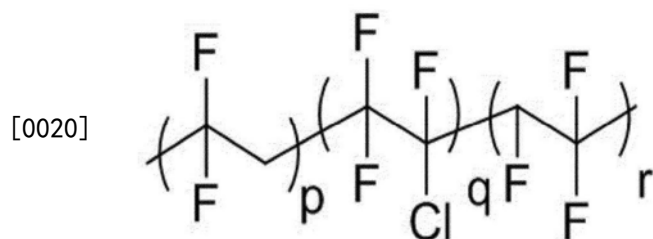
[0015] 本发明的另一方面提供一种二次电池用固体电解质,所述二次电池用固体电解质通过使所述组合物热固化而形成。

[0016] [技术方案]

[0017] 根据本发明的一个方面,提供一种二次电池用固体电解质组合物,所述二次电池用固体电解质组合物包含其中包含亚烷氧基和可交联官能团的单体接枝到含氟聚合物上的聚合物。

[0018] 在本发明的一个实施方案中,所述含氟聚合物可以包含以下化学式1的结构。

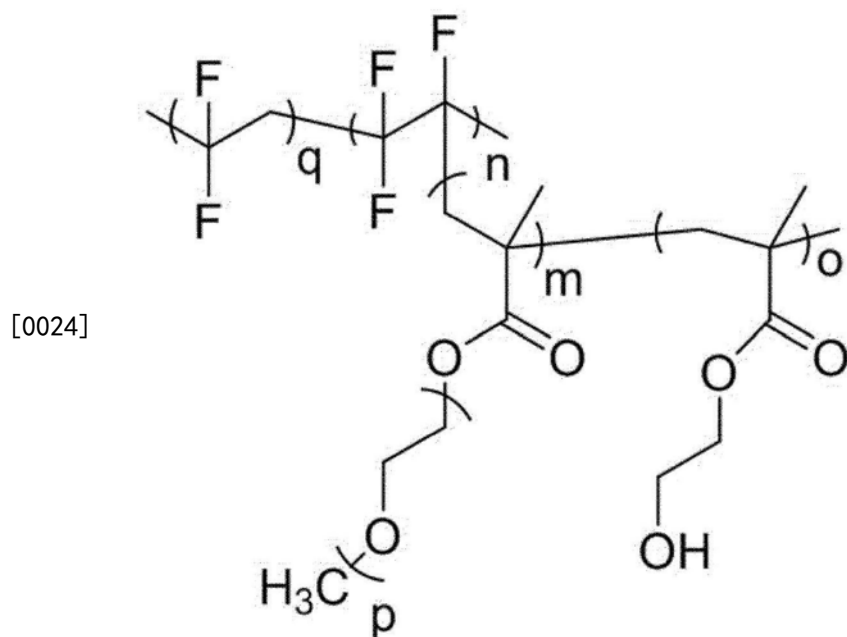
[0019] [化学式1]



[0021] (在化学式1中, $p$ 、 $q$ 和 $r$ 各自独立地为 $0 \leq p \leq 20000$ 、 $1 \leq q \leq 22000$ 且 $0 \leq r \leq 15000$ 的整数。)

[0022] 在本发明的一个实施方案中,所述接枝的聚合物可以包含以下化学式2的结构。

[0023] [化学式2]



[0025] (在化学式2中, $q$ 、 $n$ 、 $p$ 、 $m$ 和 $o$ 各自独立地为 $0 \leq q \leq 20000$ 、 $1 \leq n \leq 22000$ 、 $2 \leq p \leq 230$ 、

$1 \leq m \leq 200$  且  $2 \leq o \leq 50$  的整数。)

[0026] 在本发明的一个实施方案中,所述亚烷氧基可以是亚乙氧基或亚丙氧基。

[0027] 在本发明的一个实施方案中,所述可交联官能团可以为选自由羟基、羧基和异氰酸酯基构成的组中的任一种。

[0028] 在本发明的一个实施方案中,所述单体可以以 99.5:0.5~80:20 的摩尔比包含所述亚烷氧基和所述可交联官能团。

[0029] 在本发明的一个实施方案中,相对于所述组合物的全体 100 重量份,可以以 0.2 重量份~40 重量份的量包含所述含氟聚合物。

[0030] 在本发明的一个实施方案中,所述组合物可以还包含多官能交联剂,所述多官能交联剂具有两个以上能够与所述可交联官能团反应的官能团。

[0031] 在本发明的一个实施方案中,所述多官能交联剂可以为选自由异氰酸酯交联剂、环氧交联剂、氮丙啶交联剂和金属螯合物交联剂构成的组中的任一种。

[0032] 在本发明的一个实施方案中,相对于所述电解质组合物的全体 100 重量份,可以以 0.1 重量份~6 重量份的量包含所述多官能交联剂。

[0033] 根据本发明的一个方面,提供一种二次电池用固体电解质,所述二次电池用固体电解质通过使前述的二次电池用固体电解质组合物热固化而形成。

[0034] 在本发明的一个实施方案中,所述电解质可以具有  $50 \mu\text{m} \sim 400 \mu\text{m}$  的厚度。

[0035] 在本发明的一个实施方案中,相对于 100 重量份的所述电解质组合物,所述电解质可以还包含 30 重量份~70 重量份的锂盐。

[0036] 在本发明的一个实施方案中,所述电解质还可以包含选自由  $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiTFSI}$ 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、氯硼烷锂、低级脂族羧酸锂、四苯基硼酸锂和亚氨基锂构成的组中的一种或多种锂盐。

[0037] 在本发明的一个实施方案中,所述电解质可以具有  $1 \times 10^{-6} \text{S/cm} \sim 4 \times 10^{-5} \text{S/cm}$  的离子电导率。

[0038] 有益效果

[0039] 通过包含通过将包含亚烷氧基和可交联官能团的单体接枝到具有高介电常数的含氟聚合物上而制备的聚合物,根据本发明的二次电池用固体电解质组合物在提高锂二次电池的电解质的离子电导率和电化学稳定性方面是有效的。

## 具体实施方式

[0040] 下文中,将更详细地描述本发明。

[0041] 本说明书和所附权利要求中所用的术语不应当被解释为限于一般含义和字典中的含义,而应基于允许本发明人适当地定义术语以进行最佳解释的原则基于符合本公开的技术构思的含义和概念来解释。

[0042] 在本发明中使用的术语仅用于描述具体的实施方案,而不是为了限制本发明。除非上下文另外明确指出,否则单数形式也包含复数形式。在本发明中,诸如“包含”或“具有”的术语是为了明确存在说明书中所描述的特征、数字、步骤、行为、成分、组分或其组合,并且需要解释为不排除存在或添加一个或多个其他特征、数字、步骤、行为、成分、组分或其组

合的可能性。

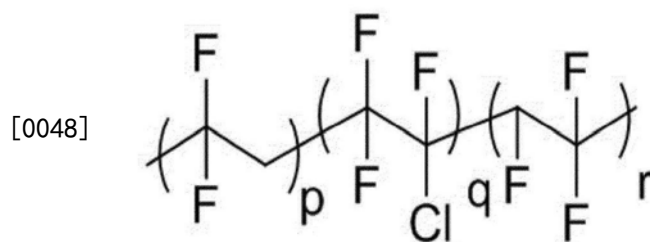
[0043] 二次电池用固体电解质组合物

[0044] 含氟聚合物以约9~约40的介电常数而具有非常高的锂离子解离度,并且当用于锂二次电池时,具有即使在高电压(5.0V)下也具有电化学稳定性的优点,但是缺点在于,由于结晶度高而在室温下的离子电导率非常低。

[0045] 因此,为了克服含氟聚合物的这样的缺点,本发明提供一种二次电池用固体电解质组合物,所述二次电池用固体电解质组合物包含通过将包含亚烷氧基和可交联官能团的单体接枝共聚到具有高介电常数的含氟聚合物上而形成的聚合物。

[0046] 根据本发明的一个实施方案的含氟聚合物可以是聚(偏二氟乙烯-氯三氟乙烯-三氟乙烯)(下文中称为P(VDF-CTFE-TrFE))类聚合物,并且所述含氟聚合物可以是由以下化学式1表示的化合物。

[0047] [化学式1]



[0049] (在化学式1中, $p$ 、 $q$ 和 $r$ 各自独立地为 $0 \leq p \leq 20000$ 、 $1 \leq q \leq 22000$ 且 $0 \leq r \leq 15000$ 的整数。)

[0050] 根据一个实施方案的含氟聚合物可以是VDF、CTFE和TrFE的三聚体,并且所述聚合物可以必要地包含CTFE。

[0051] 可以将包含亚烷氧基和可交联官能团的单体进行接枝共聚以提高所述含氟聚合物的离子电导率和电化学稳定性,并且本发明的一个实施方案可以是使用原子转移自由基聚合(下文中称为ATRP)进行的接枝共聚。

[0052] 根据本发明的含氟聚合物是其中支链可以通过原子转移自由基聚合进行接枝的聚合物,并且可以使用任意聚合物,只要它是包含这些氟元素的高分子聚合物即可,然而,优选使用聚偏二氟乙烯、聚氟乙烯、聚氯三氟乙烯、聚四氟乙烯、聚三氟乙烯、聚1,2-二氟乙烯或包含这些物质中的一种或多种的共聚物,并且可以优选使用聚氯三氟乙烯,更优选使用聚(偏二氟乙烯-氯三氟乙烯-三氟乙烯)(下文中称为P(VDF-CTFE-TrFE))。

[0053] 本发明的一个实施方案可以通过将具有离子传导性的亚烷氧基通过原子转移自由基聚合引入到CTFE上的C1基团来降低含氟聚合物电解质的结晶度,并且由此可以提高聚合物链的流动性。此外,通过使用具有高介电常数的含氟聚合物,可解离更多的锂离子,并且与现有的亚烷氧基聚合物相比,可以获得更高的离子电导率和电化学稳定性。

[0054] 根据本发明的一个实施方案的亚烷氧基是能够提高含氟聚合物的离子电导率的基团,并且可以是亚乙氧基或亚丙氧基,并且可以优选为亚乙氧基。

[0055] 然而,通过将亚烷氧基接枝到含氟聚合物上而形成的聚合物是凝胶型的,因此无法获得聚合物“固体”电解质,并且仍然存在电化学稳定性问题。因此,通过在聚合物中进一步包含可交联官能团,本发明提供一种解决凝胶型电解质的缺点的二次电池用固体电解质组合物。

[0056] 具有可交联官能团的单体可以具有可与含氟聚合物共聚的部位并且能够通过热固化后进行交联来保持电解质的机械强度,如下所述。所述单体例如可以为聚(乙二醇)甲基丙烯酸酯(下文中称为PEGMA)。

[0057] 所述可交联官能团可以为选自羟基、羧基和异氰酸酯基构成的组中的任一种,并且可以优选为羟基。

[0058] 根据本发明的一个实施方案的单体可以以99.5:0.5~80:20的摩尔比包含亚烷氧基和可交联官能团。当亚烷氧基的含量大于上述范围时,存在的问题是,聚合物之间的交联反应困难,从而导致产生凝胶型聚合物电解质而不是固体聚合物电解质,而当含量小于上述范围时,由于亚烷氧基的含量低而导致电解质的离子转移能力可能下降,因此在上述范围内适当选择含量。

[0059] 相对于全部100重量份的电解质组合物,可以以0.2重量份~40重量份并优选以5重量份~25重量份的量包含根据本发明的一个实施方案的含氟聚合物。当含氟聚合物的含量大于上述范围时,尽管电解质的机械强度增加,但是由于聚合物的结晶度而导致离子电导率降低。当含氟聚合物的含量小于上述范围时,可能无法获得含氟聚合物的高电化学稳定性和高锂离子解离性能,因此在上述范围内适当选择含量。

[0060] 根据本发明的一个实施方案的二次电池用固体电解质组合物还可以包含具有至少两个以上能够与聚合物反应的官能团的多官能交联剂,其中在所述聚合物中包含亚烷氧基和可交联官能团的单体接枝到含氟聚合物上。

[0061] 多官能交联剂可以进一步与聚合物的官能团反应而在聚合物之间形成交联结构,并且以交联结构形成的固体电解质可以克服凝胶型聚合物电解质的电化学稳定性问题。

[0062] 多官能交联剂的种类没有特别限制,并且可以使用选自自由异氰酸酯交联剂、环氧交联剂、氮丙啶交联剂和金属螯合物交联剂构成的组中的任一种。

[0063] 作为异氰酸酯交联剂的具体例,可以使用:二异氰酸酯化合物如甲苯二异氰酸酯、二甲苯二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、四甲基二甲苯二异氰酸酯或萘二异氰酸酯;或使二异氰酸酯化合物与多元醇反应得到的化合物,并且作为多元醇的实例,可以使用三羟甲基丙烷等。

[0064] 环氧交联剂的具体例可以包含选自自由乙二醇二缩水甘油基醚、甘油三缩水甘油基醚、三羟甲基丙烷三缩水甘油基醚、N,N',N''-四缩水甘油基乙二胺和甘油二缩水甘油基醚构成的组中的一种或多种,并且氮丙啶交联剂的具体例可以包含选自自由N,N'-甲苯-2,4-双(1-氮丙啶甲酰胺)、N,N'-二苯基甲烷-4,4'-双(1-氮丙啶甲酰胺)、三亚乙基三聚氰胺、双间苯二甲酰基-1-(2-甲基氮丙啶)和三-1-氮丙啶基膦氧化物构成的组中的一种或多种,然而,环氧交联剂和氮丙啶交联剂不限于此。另外,金属螯合物交联剂的具体例可以包含其中多价金属如铝、铁、锌、锡、钛、锆、镁和/或钒与乙酰丙酮、乙酰乙酸乙酯等配位的化合物,然而金属螯合物交联剂不限于此。

[0065] 相对于100重量份的电解质组合物,可以以0.1重量份~6重量份并优选0.5重量份~5重量份的比率包含多官能交联剂。通过在上述范围内调节交联剂的含量,可以适当地获得目标水平的电解质性能。

[0066] 本发明提供一种二次电池用固体电解质,其通过使上述二次电池用固体电解质组合物热固化而形成。所述固体电解质可以显示出上述效果。



[0067] 根据本说明书的一个实施方案,电解质的厚度可以为 $50\mu\text{m}\sim 400\mu\text{m}$ ,并且具体地可以为 $100\mu\text{m}\sim 250\mu\text{m}$ 。当电解质厚度为 $100\mu\text{m}\sim 250\mu\text{m}$ 时,电解质材料的电短路和窜越(crossover)减少,并且可以获得优异的锂离子传导性能。

[0068] 根据本说明书的一个实施方案,聚合物电解质可以具有 $1\times 10^{-6}\text{S}/\text{cm}\sim 4\times 10^{-5}\text{S}/\text{cm}$ 的离子电导率。

[0069] 相对于100重量份的电解质组合物,根据本发明的一个实施方案的固体电解质还可以包含30重量份 $\sim$ 70重量份并优选35重量份 $\sim$ 60重量份的锂盐。当锂盐含量大于上述范围时,在电池的充电和放电期间在电解质中过度发生副反应,而当所述含量小于上述范围时,改善锂二次电池的输出和循环性能的效果不明显,因此在上述范围内适当地选择含量。

[0070] 锂盐可以不受限制地使用,只要其为通常用于锂二次电池用电解质的即可。例如,还可以包含选自 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiTFSI}$ 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、氯硼烷锂、低级脂族羧酸锂、四苯基硼酸锂和亚氨基锂构成的组中的一种或多种锂盐,并且优选地,还可以包含 $\text{LiTFSI}$ 。

[0071] 制备固体电解质组合物的方法

[0072] 根据本发明的制备固体电解质组合物的方法可以包含混合步骤和聚合步骤。

[0073] 混合步骤可以通过将用于制备聚合物的原料混合而形成混合物的步骤,其中在所述聚合物中将包含亚烷氧基和可交联官能团的单体接枝到含氟聚合物上,并且混合步骤的一个实例可以是含氟聚合物与进行聚合的所述单体混合的步骤。其后,可以另外进行将催化剂和配体与溶剂混合的步骤。

[0074] 含氟聚合物是成为接枝的聚合物的主链的部分,其具体例如前所述。作为本发明的一个实施方案,可以包含聚(乙烯叉基-共-氯三氟乙烯)(下文中称为P(VDF-共-CTFE))。另外,具有亚烷氧基和可交联官能团的单体可以是聚(乙二醇)甲基丙烯酸酯(下文中称为PEGMA)或甲基丙烯酸羟乙酯(下文中称为HEMA)。

[0075] 在将含氟聚合物溶解在极性溶剂中之后,可以将具有亚烷氧基和可交联官能团的单体引入其中溶解了含氟聚合物的溶液中,然后进行混合。作为溶剂,可以使用本领域中已知的各种溶剂,例如可以使用N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、 $\gamma$ -丁内酯(GBL)、二甲基甲酰胺(DMF)、二甲基乙酰胺(DMAc)、四氢呋喃(THF)等,然而,溶剂不限于此。

[0076] 对于混合物溶液,可以另外将催化剂和配体与溶剂混合。

[0077] 催化剂的实例可以包含 $\text{Cu}(\text{II})\text{Cl}_2$ 、 $\text{Cu}(\text{II})\text{Br}_2$ 、 $\text{Cu}(\text{II})\text{I}_2$ 、 $\text{Fe}(\text{II})\text{Cl}_2$ 、 $\text{Fe}(\text{III})\text{Cl}_3$ 、它们的混合物等,然而,作为实例,可以优选包含 $\text{Cu}(\text{II})\text{Cl}_2$ 、 $\text{Cu}(\text{II})\text{Br}_2$ 、 $\text{Cu}(\text{II})\text{I}_2$ 或它们的混合物,并且更优选地,可以使用 $\text{Cu}(\text{II})\text{Cl}_2$ 。

[0078] 另外,相对于全部100重量份的组合物,催化剂的含量可以为0.001重量份 $\sim$ 1重量份、0.005重量份 $\sim$ 0.75重量份或0.01重量份 $\sim$ 0.5重量份。当催化剂含量小于0.001重量份时,反应速率非常迟缓,并且含量大于1重量份会引起聚合的共聚物具有过低的分子量的问题,因此在上述范围内适当地选择含量。另外,作为催化剂,可以使用本领域中已知的各种形式的催化剂。例如,可以包含诸如粉末、线状或网状的形式,然而,所述形式不限于此。

[0079] 配体没有特别限制,只要它可以通过与催化剂结合而用于聚合反应即可。

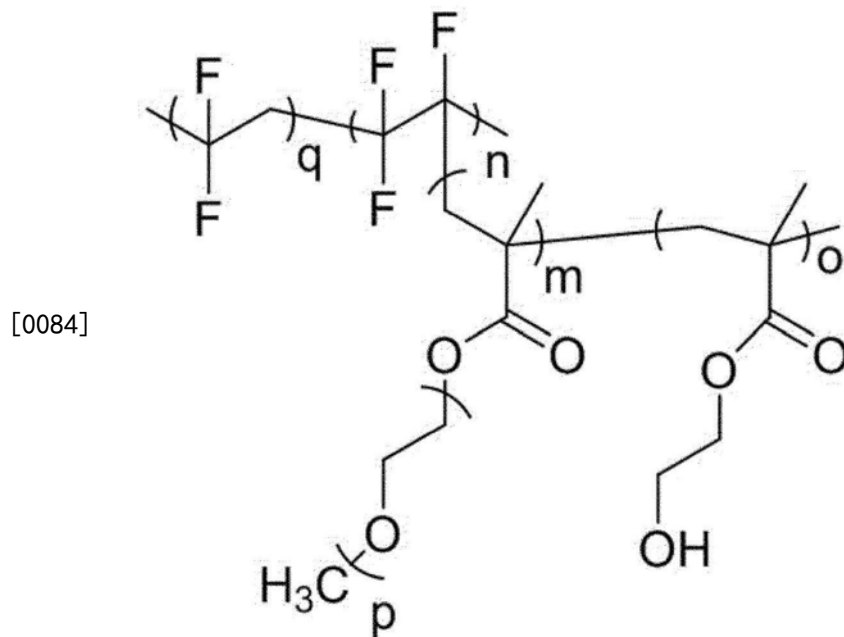
[0080] 作为一例,所述配体可以例示具有一个或多个能够通过 $\sigma$ 键与催化剂配位的氮、

氧、磷和硫原子的配体、或者包含两个以上能够通过 $\pi$ 键与催化剂配位的碳原子的配体,然而,配体不限于此,具体地,可以使用三(2-吡啶基甲基)胺(TPMA)配体。

[0081] 相对于100重量份的催化剂,配体的含量可以为100重量份~2000重量份、150重量份~1000重量份或200重量份~500重量份。当配体含量小于100重量份时,通过与催化剂结合而获得的金属络合物的形成太少,并且反应非常缓慢或不进行,而配体含量大于2000重量份的问题在于,制备成本增加,并且由于配体使用过多而导致显色。

[0082] 当将ATRP反应催化剂、配体和自由基引发剂混合并在 $50^{\circ}\text{C}\sim 70^{\circ}\text{C}$ 下对所得物进行搅拌时,发生ATRP反应并且可以得到接枝的聚合物。根据本发明的一个实施方案的聚合物可以是如以下化学式2中的PVDF-共-(PCTFE-g-(PEGMA-共-HEMA))。

[0083] [化学式2]



[0085] (在化学式2中, $q$ 、 $n$ 、 $p$ 、 $m$ 和 $o$ 各自独立地为 $0\leq q\leq 20000$ 、 $1\leq n\leq 22000$ 、 $2\leq p\leq 230$ 、 $1\leq m\leq 200$ 且 $2\leq o\leq 50$ 的整数。)

[0086] 在进行接枝聚合反应之后,可以进一步实施通过将制造的聚合物置于醚溶剂中而除去未反应的单体的步骤。其后,进行在真空条件下对聚合物进行干燥的步骤以得到凝胶型聚合物电解质组合物。

[0087] 制备固体电解质的方法

[0088] 根据本发明的电解质的制备可以包含以下步骤:相对于存在于全部聚合物中的交联官能团,以1:1~1:0.01的摩尔比将上述多官能交联剂引入固体电解质组合物中;将所得物溶于溶剂中;然后将所得物搅拌1小时~6小时。其后,可以将溶液流延在特氟隆(Teflon)板上,然后经过 $50^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$ 的热处理工序使聚合物交联,从而可以制成膜的形式。将特氟隆板在真空条件下干燥3天,并且当从特氟隆板除去固体膜时,形成锂二次电池用聚合物固体电解质。

[0089] 下文中,将参考实例对本发明进行详细描述。然而,可以将根据本发明的实例修改为各种不同的形式,并且本发明的范围不应被解释为限于下面描述的实例。为了更全面地描述本发明,将本发明的实例提供给本领域的普通技术人员。

- [0090] 制备例1.使用ATRP法制备接枝共聚的PVDF-共-(PCTFE-g-(PEGMA-共-HEMA) (A1)
- [0091] 在1000ml的烧瓶中,将作为含氟聚合物的10g重均分子量(下文中称为Mw)为600000的P(VDF-共-CTFE)和作为聚合单体的116g PEGMA和3.35g HEMA引入到450ml的丙酮溶剂中,并将所得物在氮气条件下搅拌1小时。
- [0092] 其后,将0.00266g作为ATRP反应催化剂的CuCl<sub>2</sub>、0.0091g作为配体的TPMA和0.245g作为引发剂的2-乙基己酸锡(II) (Sn(EH)<sub>2</sub>)引入烧瓶中,并通过在氮气条件下将所得物搅拌30小时来进行ATRP反应。
- [0093] 在反应完成之后,将制造的聚合物浸入醚溶剂中3次以除去未参与反应的单体。将最终得到的聚合物在真空条件下干燥1周以得到凝胶型PVDF-共-(PCTFE-g-(PEGMA-共-HEMA) 聚合物。
- [0094] 制备例2.使用ATRP法制备接枝共聚的PVDF-共-(PCTFE-g-(PEGMA-共-HEMA) (A2)
- [0095] 在1000ml的烧瓶中,将作为含氟聚合物的10g重均分子量(下文中称为Mw)为600000的P(VDF-共-CTFE)和作为聚合单体的54g PEGMA和1.5g HEMA引入到300ml的丙酮溶剂中,并将所得物在氮气条件下搅拌1小时。
- [0096] 其后,将0.002g作为ATRP反应催化剂的CuCl<sub>2</sub>、0.0051g作为配体的TPMA和0.231g作为引发剂的(Sn(EH)<sub>2</sub>)引入烧瓶中,并通过在氮气条件下将所得物搅拌30小时来进行ATRP反应。
- [0097] 在反应完成之后,将制造的聚合物浸入醚溶剂中3次以除去未参与反应的单体。将最终得到的聚合物在真空条件下干燥1周以得到凝胶型PVDF-共-(PCTFE-g-(PEGMA-共-HEMA) 聚合物。
- [0098] 比较制备例1.使用单独的P(VDF-共-CTFE)制备聚合物(B1)
- [0099] 单独制备了重均分子量(下文中称为Mw)为600000的P(VDF-共-CTFE)聚合物而未接枝共聚制备例1和2中的单体PEGMA和HEMA。
- [0100] 比较制备例2.不使用P(VDF-共-CTFE)制备聚合物(B2)
- [0101] 不使用P(VDF-共-CTFE)作为主链,通过在制备例1和2中以9:1的摩尔比对PEGMA和HEMA进行聚合,制备了重均分子量(下文中称为Mw)为230000的聚合物。
- [0102] 将制备例1和2以及比较制备例1和2示于下表1中。
- [0103] 实验例-玻璃化转变温度和H<sub>Tm</sub>的测量
- [0104] 测量设备:DSC discovery 250(TA instruments)
- [0105] 测量条件:20℃~100℃(第一循环),-90℃~200℃(第二循环),10℃/分钟,N<sub>2</sub>气氛
- [0106] 取10mg在制备例1和2以及比较制备例1和2中制备的各种聚合物并置于DSC样品盘中,并注入到设备的池中。在上述温度条件下进行测量之后,从温度和热容量的图中取斜率变化的部分的拐点,并测量其作为玻璃化转变温度(T<sub>g</sub>)。在温度和热容量的图中,在玻璃化转变温度之后出现另一个吸热峰,该点为T<sub>m</sub>(熔点),并且测量出现T<sub>m</sub>的峰的宽度作为H<sub>Tm</sub>。H<sub>Tm</sub>大,意味着晶体熔化需要大量能量,并且H<sub>Tm</sub>越大,意味着聚合物的结晶度越高。
- [0107] [表1]

| 聚合物       | P(VDF-共-CTFE):PEGMA:HEMA (摩尔比) | 聚合物中氟基聚合物的含量 | Mw (PDI)      | 玻璃化转变温度 (T <sub>g</sub> , °C) | H <sub>Tm</sub> (J/g) |
|-----------|--------------------------------|--------------|---------------|-------------------------------|-----------------------|
| [0108] A1 | 1:13.5:1.5                     | 10%          | 1800000 (6.7) | -64                           | 0.58                  |
| A2        | 1:6.3:0.7                      | 25%          | 1010000 (5.7) | -58                           | 4.28                  |
| B1        | 1:0:0                          | 100%         | 600000 (-)    | -25                           | 16.18                 |
| B2        | 0:9:1                          | 0%           | 230000 (3.2)  | -73                           | -                     |

[0109] (PDI:多分散指数)

[0110] 实施例-固体电解质的制备

[0111] 将通过将5g的制备例1和2中分别制备的聚合物PVDF-共-(PCTFE-g-(PEGMA-共-HEMA)、作为多官能交联剂的三官能甲苯二异氰酸酯和作为锂盐的LiTFSI在以下表2中所示改变其含量的同时溶解在50ml的四氢呋喃(下文中称为THF)溶剂中而得到的溶液搅拌6小时以制备均匀溶液。将所述溶液流延在尺寸为2cm×2cm的特氟隆板上,将所得物在干燥室中于室温下干燥6小时,然后在120°C的温度下加热1小时以进行热固化反应。其后,用刀将固态膜从特氟隆板上除去以得到二次电池用固体电解质。

[0112] 比较例-固体电解质的制备

[0113] 将通过将5g的比较制备例1和2中分别制备的聚合物、作为多官能交联剂的三官能甲苯二异氰酸酯和作为锂盐的LiTFSI在以下表2中所示改变其含量的同时溶解在50ml的THF溶剂中而得到的溶液搅拌6小时以制备均匀溶液。将所述溶液流延在尺寸为2cm×2cm的特氟隆板上,将所得物在干燥室中于室温下干燥6小时,然后在120°C的温度下加热1小时以进行热固化反应。其后,用刀将固态膜从特氟隆板上除去以得到二次电池用固体电解质。

[0114] 将实施例1~5和比较例1~6示于下表2中。

[0115] [表2]

|              | 聚合物 | LiTFSI 的含量 (重量%) | 多官能交联剂的含量 <sup>A</sup> |
|--------------|-----|------------------|------------------------|
| 实施例 1        | A1  | 20               | 1:0.5                  |
| 实施例 2        | A1  | 30               | 1:0.5                  |
| 实施例 3        | A1  | 40               | 1:0.5                  |
| 实施例 4        | A1  | 50               | 1:0.5                  |
| [0116] 实施例 5 | A2  | 40               | 1:0.5                  |
| 比较例 1        | B1  | 30               | -                      |
| 比较例 2        | B1  | 40               | -                      |
| 比较例 3        | B2  | 30               | 1:0.5                  |
| 比较例 4        | B2  | 20               | 1:1                    |
| 比较例 5        | B2  | 30               | 1:1                    |
| 比较例 6        | B2  | 40               | 1:1                    |

[0117] (A:聚合物中的可交联官能团:多官能交联剂中的可交联官能团(摩尔比))

[0118] 实验例-电解质的离子电导率的测量

[0119] 在测量阻抗之后,使用以下数学式1得到了实施例1~5和比较例1~6中分别制备的固体电解质的离子电导率。

[0120] 为了测量,制备了具有一定宽度和厚度的固体电解质的膜样品。使具有优异电子传导性的SUS基板与作为离子阻挡电极的板状样品的两个表面接触,然后通过样品的两个表面上的电极施加交流电压。在此,作为施加的条件,将振幅范围设定为0.1Hz~10MHz的测量频率。从所测量的阻抗轨迹的半圆或直线与实数轴相交的交点( $R_b$ )得到了块状电解质的电阻,并由样品的宽度和厚度计算出了聚合物固体电解质膜的离子电导率。将结果示于下表3中。

[0121] [数学式1]

$$[0122] \quad \sigma (\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}) = \frac{1}{R_b} \frac{t}{A}$$

[0123]  $\sigma$ : 离子电导率

[0124]  $R_b$ : 阻抗轨迹与实数轴之间的交点

[0125] A: 样品宽度

[0126] t: 样品厚度

[0127] [表3]

[0128]

|      | 膜的形成 | 离子电导率 (S/cm)         |
|------|------|----------------------|
| 实施例1 | 0    | $2.7 \times 10^{-7}$ |
| 实施例2 | 0    | $1.9 \times 10^{-6}$ |
| 实施例3 | 0    | $3.2 \times 10^{-5}$ |
| 实施例4 | 0    | $4.5 \times 10^{-5}$ |
| 实施例5 | 0    | $2.4 \times 10^{-5}$ |
| 比较例1 | 0    | $8.5 \times 10^{-7}$ |
| 比较例2 | 0    | $2.1 \times 10^{-6}$ |
| 比较例3 | X    | $2.7 \times 10^{-5}$ |
| 比较例4 | 0    | $3.5 \times 10^{-6}$ |
| 比较例5 | 0    | $6.7 \times 10^{-6}$ |
| 比较例6 | 0    | $9.8 \times 10^{-7}$ |

[0129] 如表3中所示,与未接枝的比较例相比,测量得到的包含如下聚合物的二次电池用固体电解质的离子电导率更高,其中在所述聚合物中将包含亚烷氧基和可交联官能团的单体接枝到含氟聚合物上,并且可以看出离子电导率得到了提高。在比较例3中,可以看出尽管离子电导率高,但是没有形成根据本发明的电解质膜。